第31卷 第4期 昆 虫 学 报 Vol. 31, No. 4
1988 年 11 月 ACTA ENTOMOLOGICA SINICA Nov., 1988

几种具有生物活性的蚜虫报警信息素类似物

张钟宁 刘珣 J. A. PICKETT
(中国科学院动物研究所，北京) (英国洛桑试验站)

[反]-β-法尼烯 [(E)-β-farnesene] 是许多蚜虫报警信息素的主要成分。它的结构在1972年被 Bowers 等人鉴定并合成。蚜虫报警信息素是在蚜虫遇到天敌危害时，从腹管分泌出的以告警于其它蚜虫逃散的倍半萜烯类化合物，其结构式如下：

该化合物容易挥发，在空气和阳光下不稳定。一些化学家对该分子进行改造，试图使之能在农业生产中得到应用。如利用 Diels-Alder 反应进行双烯加成，将[反]-β-法尼烯一侧末端的共轭双键保护起来 (Dawson 等，1982)，得到的产物有一些对蚜虫具有驱避活性。

本文作者主要是对分子另一侧末端的双键进行改造，引入氯、甲氧基、环氧基，或使两个[反]-β-法尼烯分子首尾相连，并进一步氢化。所合成的化合物均未曾报道过，其中有一些对蚜虫具有驱避活性。

材料及方法

[反]-β-法尼烯是由橙花叔醇 Nerolidol 合成的 (Dawson 等，1982)，并经 Diels-Alder 反应合成化合物 A-D (Dawson 等，1982)。核磁共振仪为 JEOL 60MHz，质谱仪为 VG Micromass 70ev。

(一) 生测方法

样品溶于乙醇中，将溶液涂在大白菜叶表面沿叶中脉的一侧 (约 0.01 毫升/厘米^2)，将 20 头桃蚜 (*Myzus persicae*) 引至叶面上，然后用塑料网夹笼罩住。夹的位置要使叶中脉两侧的处理面积与对照面积大致相同。试验在弱光下进行。24 小时之后检查叶中脉两侧蚜虫数量。栖于叶中脉的蚜虫不计算在内。

(二) 合成方法

1. 3-(4,8-二甲基-8-甲氧基-3-壬烯)环戊磺酰烯-3 (I)

醋酸汞(3.9 克，0.012 克分子)溶于 75 毫升甲醇中，在 0—5℃ 及搅拌下加到化合物 A (3.12 克，0.0116 克分子)的甲醇 (30 毫升)溶液中。15 分钟后升至室温，继续搅拌 30 分钟，然后加入氢氧化钠 (1.68 克，0.042 克分子)的甲醇(30 毫升)溶液、氢硼化钠(0.24 克，0.006 克分子)。30 分钟后，将甲醇溶液与不溶性物质分开。溶液浓缩之后用乙醚(100 毫升)和水(100 毫升)提取分离。乙醚层用水洗，经无水硫酸钠干燥，挥发掉乙醚得到浅黄色油(3.1 克，68%)(合成方法参考 Brown 等，1984)。

核磁共振谱 ^1H δ:1.12(6H,s),1.3—1.8(7H,m), 1.98(2H,t,J = 12Hz), 2.25(4H,m), 3.14 (3H,s),3.72(4H,m),5.08(1H,t,br),5.67(1H,t,J = 5Hz)。

2. 1-(2-丁二烯)-4,8-二甲基-8-甲氧基-3-壬烯 (E)

将油浴加热到 170—180℃，将化合物(I)(2.0 克，0.0067 克分子)在此温度下快速减压(0.1 毫米汞柱)分解蒸馏，得无色油(0.75 克，48%)(合成方法参考 Dawson 等，1982)。

本文于 1986 年 12 月收到。

核磁共振谱 ^1H δ:1.08(6H,s), 1.3—1.7(7H,m), 1.9—2.2(6H,m), 3.04(3H,s), 4.9—5.3(5H,m),6.28(1H,dd,J_1 = 10Hz,J_2 = 14Hz)

3. 1,2-二甲酯基-4(4,8-二甲基-8-甲氧基-3-壬烯)环已-1,4-二烯 (II)

丁炔二酸二甲酯(76 毫克,0.5 毫克分子)和化合物(E)(118 毫克, 0.5 毫克分子)在氮气下封入一小安瓿中,在 90℃ 的烘箱中放置 3 小时。用板层析得到无色油(102 毫克, 53%)。

核磁共振谱 ^1H δ:1.11(6H,s),1.4—1.7(7H,m),2.0—2.2(6H,m), 2.97(3H,s),3.13(4H,s), 3.75(6H,s),5.15(1H,dd,J = 12Hz),5.47(1H,t,J = 5Hz)。

4. 1-甲酯基-4-(4,8-二甲基-7,8-环氧-3-壬烯)环已-1,4-二烯 (III)

间-过氯苯甲酸(16 毫克,0.9 毫克分子)溶于 5 毫升二氯甲烷,在 0—5℃ 及搅拌下, 将其滴入到化合物(D)(20 毫克,0.7 毫克分子)的二氯甲烷(5 毫升)溶液中,半小时后,将其放在冰箱中静置过夜。用 10 毫升二氯甲烷稀释后, 再分别用 5% 碳酸氢钠水溶液和水洗至中性。然后以无水硫酸钠干燥, 挥发去二氯甲烷后,得到浅黄色油(10 毫克,46%)(合成方法参考 Mori 等,1972)。

核磁共振谱 ^1H δ:1.30(7H,m),1.68(6H,m), 2.07(1H,t,J = 10Hz), 2.85(4H,s), 3.72(3H,s),5.45(1H,t,J = 6Hz),6.89(1H,t,J = 5Hz)。

5. 1,2-二甲酯基-4-(4,8-二甲基-8-氯-3-壬烯)环已-1,4-二烯 (IV)

乙酰氯(79 毫克,1 毫克分子)在 16-17℃ 激烈搅拌下,被滴加到无水甲醇(0.032 克,0.001 克分子)及冰醋酸(2 毫升)中,然后在室温下静置 30 分钟。在 0—5℃ 并搅拌下,将其滴入到化合物(B) (0.346 克,0.001 克分子)的乙醚(5 毫升)溶液中,滴完后将其移至冰箱过夜。用 2 毫升水稀释,乙醚(5 毫升×3)提取,5% 碳酸氢钠水溶液(2毫升×2),饱和氯化钠水溶液及水洗涤、无水硫酸钠干燥。板层析后,得浅黄色油(0.153 克,40%)(合成方法参考 BHAN 等,1979)。

核磁共振谱 ^1H δ:1.5—1.7(11H,m), 1.72(8H,s), 1.99(2H,m), 2.97(4H,s), 3.76(6H,s), 5.43(1H,t)。

6.1-(1,5,9-三甲基-癸烷)-4-(4,8-二甲基-壬烷)环已烷(V)

[反]-β-法尼烯(0.204 克,0.001 克分子)在氮气保护下、封入一小安瓿中,在 110℃的烘箱中放置五天后得无色油, 即双分子法尼烯(化合物 F)。层析后得纯品(0.091 克,0.0002 克分子), 加入钯/碳(10 毫克)进行氢化。板层析后得无色油(0.073 克, 78%)。

核磁共振谱 ^1H δ:0.82(9H,s),0.91(12H,s),1.2—2.0(39H,m)。

质谱 m/e:420、265、237、139、111、97、57、43。

7.1-十一酯基-4-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)环已-1,4-二烯 (VI)

丙炔酸(7 克,0.1 克分子)与十一烷醇(19 克,0.11 克分子)置于 250 毫升苯中,滴入 3 滴浓硫酸,迴流 6 小时。然后用饱和食盐水洗涤、干燥,挥发苯后,用氟罗里硅土柱层析纯化,可得丙炔酸十一酯。

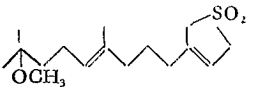
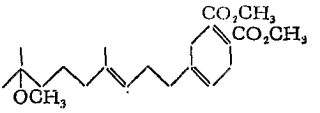
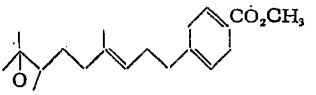
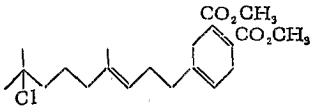
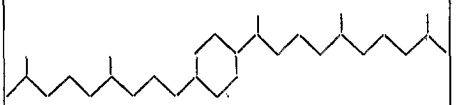
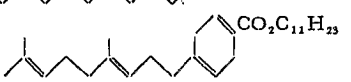
将产物(1.12 克,0.005 克分子)与[反]-β-法尼烯(1.02 克,0.005 克分子)在通入氮气情况下,封入一小安瓿中,在100℃烘箱中放置 4 小时。粗产物经柱层析得无色油(1.2 克, 56%)。

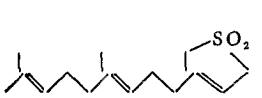
核磁共振谱 ^1H δ:0.86(3H,t,J = 10Hz),1.23(18H,s), 1.5—1.6(9H,m), 1.98(8H,m), 2.78(4H,m),4.04(2H,dd,J = 12Hz),5.02(2H,m),5.39(1H,t), 6.81(1H,t)。

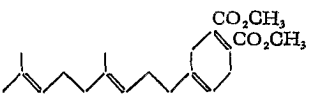
结果和讨论

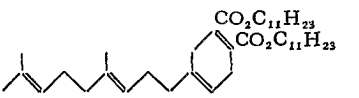
作者共合成 20 个类似物,本文仅报道具有报警活性的 6 个。如果利用 1, 4-环加成只改变[反]-β-法尼烯共轭双键部位,双十一酯(化合物C)比双甲酯(化合物 B)活性高 (Dawson 等, 1982)。但对分子另一侧继续进行改造时(引入氯、甲氧基或环氧),则双甲酯化合物衍生物的活性高于双十一酯化合物的衍生物。事实上, 双十一酯化合物的进一步改造衍生物都不具有驱蚜活性。有趣的是两个 [反]-β-法

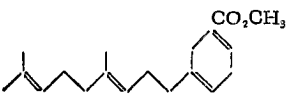
表 I　蚜虫报警信息素类似物的结构及其活性

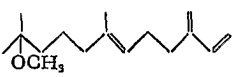
编　号	化学结构式	试验浓度	处理	对照	显著性检验
I		0.5%	4.3	11.5	0.001
		0.1%	8.5	9.8	不显著
II		0.5%	6.1	9.2	0.01
		0.1%	6.0	6.7	不显著
III		0.5%	4.8	11.4	0.001
		0.1%	7.7	9.8	不显著
IV		0.5%	6.8	12.1	0.05
		0.1%	—	—	—
V		0.5%	7.1	11.9	0.01
		0.1%	7.1	8.7	不显著
VI		0.5%	5.5	11.1	0.05
		0.1%	6.1	4.4	不显著

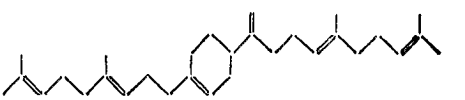

A


B


C


D


E


F

A. 3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)环戊磺酰烯-3
B. 1,2-二甲酯基-4-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)-环已二烯-1,4
C. 1,2-双十一酯基-4-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)-环已二烯-1,4
D. 1-甲酯基-4-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)-环已二烯-1,4
E. 7,11-二甲基-11-甲氧基-3-亚甲基-十二碳双烯-1,6
F. 2-(环已-4-烯-4-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯))-6,10-二甲基-1,5,9-十一碳三烯

尼烯分子首尾相连在一起(化合物 F)不具有活性，而当全部 5 个双键被氢化之后则具有活性（化合物 V)。

试验中没有发现任何类似物又重新释放出[反]-β-法尼烯，所以我们认为这些具有生物活性的类似物及衍生物报警功能作用机理与[反]-β-法尼烯是不相同的。我们注意到本文所涉及的化合物(在末端双键进行改造)，与保幼激素类似物相似。事实上，一些蚜虫报警信息类似物确实显示出具有保幼激素的作用。

参　考　文　献

Bhan P. et al 1980 Insect juvenile hormone mimics on bakuchio. *Agric. Bio. Chem.* 44(7): 1483—7.
Bowers W. S. et al 1972 Aphid alarm pheromone: isolation, identification, synthesis. *Science* 177: 1121—2.
Brown H. C. et al 1984 Solvomercuration-demercuration alkoxymercuration-demercuration of representative alkenes

in alcohol solvents with the mercuric salts acetate, trifluoroacetate, nitrate and methanesulfonate. *Am. Chem. Soc.* 49: 2551—7.

Dawson G. W. et al 1982 Aphid alarm pheromone derivatives affecting and transmission of plant viruses. *J. Chem. Ecol.* 8: 1377—8.

Dawson G. W. et al 1982 Improved preparation of (E)-β-farnesene and its activity with economically important aphid. *J. Chem. Ecol.* 8: 1111—7.

Mori K. et al 1970 Synthesis of compounds with juvennile hormone activity. part V. Some β-bisabolene derivatives. *Agric. Biol. Chem.* 34: 115—21.

SEVERAL APHID ALARM PHEROMONE ANALOGUES POSSESSING BIOLOGICAL ACTIVITY

ZHANG ZHONG-NING LIU XUN

(Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing)

J. A. PICKETT

(Rothamsted Experimental Station, U. K)